

基于熔融玻璃的预沉积法生长毫米级单晶 MoS_2 及 WS_2 - MoS_2 异质结

费翔 张秀梅 付泉桂 蔡正阳 南海燕 顾晓峰 肖少庆

Milimeter-level MoS_2 monolayers and WS_2 - MoS_2 heterojunctions grown on molten glass by pre-chemical vapor deposition

Fei Xiang Zhang Xiu-Mei Fu Quan-Gui Cai Zheng-Yang Nan Hai-Yan Gu Xiao-Feng Xiao Shao-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 048101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211735

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211735>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高质量单层二硫化钼薄膜的研究进展

Research progress of high-quality monolayer MoS_2 films

物理学报. 2018, 67(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180732>

石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

Thermal stability of MoS_2 encapsulated by graphene

物理学报. 2018, 67(22): 226501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181255>

等离子体谐振腔对二硫化钼的荧光增强效应

Fluorescence enhancement of monolayer MoS_2 in plasmonic resonator

物理学报. 2019, 68(23): 237801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191121>

拉伸应变对单层二硫化钼光电特性的影响

Effects of photoelectric properties of monolayer MoS_2 under tensile strain

物理学报. 2021, 70(21): 217101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210816>

非共振圆偏振光作用下单层二硫化钼电子结构及其自旋/谷输运性质

Electronic structure and spin/valley transport properties of monolayer MoS_2 under the irradiation of the off-resonant circularly polarized light

物理学报. 2018, 67(10): 107101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180213>

外电场作用下 MoS_2 的分子结构和电子光谱

Molecular structure and electronic spectrum of MoS_2 under external electric field

物理学报. 2019, 68(17): 173101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190781>

基于熔融玻璃的预沉积法生长毫米级单晶 MoS_2 及 WS_2 - MoS_2 异质结*

费翔¹⁾ 张秀梅²⁾ 付泉桂¹⁾ 蔡正阳¹⁾ 南海燕¹⁾ 顾晓峰¹⁾ 肖少庆^{1)†}

1) (江南大学电子工程系, 物联网技术应用教育部工程研究中心, 无锡 214122)

2) (江南大学理学院, 光电信息科学与工程系, 无锡 214122)

(2021 年 9 月 17 日收到; 2021 年 10 月 7 日收到修改稿)

MoS_2 是一种具有优异光电性能和奇特物理性质的二维材料, 在电子器件领域具有巨大的应用潜力. 高效可控生长出大尺寸单晶 MoS_2 是该材料进入产业应用所必须克服的重大难关, 而化学气相沉积技术被认为是工业化生产二维材料的最有效手段. 本文介绍了一种利用磁控溅射预沉积钼源至熔融玻璃上, 通过快速升温的化学气相沉积技术生长出尺寸达 1 mm 的单晶 MoS_2 的方法, 并通过引入 WO_3 粉末生长出了二硫化钨与二硫化钼的横向异质结 (WS_2 - MoS_2). 拉曼和荧光光谱仪测试表明所生长的样品具有较好的晶体质量. 利用转移电极技术制备出了背栅器件样品并对其进行了电学测试, 在室温常压下开关比可达 10^5 , 迁移率可达 $4.53 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 这种低成本高质量的大尺寸材料生长方法为二维材料电子器件的大规模应用找到了出路.

关键词: 二硫化钼, 熔融玻璃, 化学气相沉积, 异质结

PACS: 81.07.-b, 68.55.A-, 81.10.-h, 81.15.Gh

DOI: 10.7498/aps.71.20211735

1 引言

近年来, 二维过渡金属硫族化合物 (TMDCs) 由于具有优异的光电特性和奇特的物理性质受到了研究者的关注^[1-4]. 传统二维材料石墨烯的半金属特性限制了其作为电子器件的应用, 而 TMDCs 家族成员大多数具有稳定的半导体相^[5,6], 因此在电子器件领域具有巨大的应用前景. 除此之外, 由于 TMDCs 相较于传统柔性电子材料具有更大的应变极限以及更高的电荷迁移率, 所以在柔性电子领域也具有较大的应用前景^[7-11]. 具有原子级厚度、低介电常数、大电子有效质量以及大带隙的 MoS_2 更是其中的翘楚^[12]. MoS_2 具有层状结构, 层与层之间依赖范德瓦耳斯力相连, 层间距为 0.65 nm.

层内原子依靠共价键相连具有三层结构, 上下层的硫原子包夹了中层的钼原子^[13]. 在对单层 MoS_2 俯视图下原子结构呈蜂窝状. 目前 MoS_2 主流的制备方法包括机械剥离法和化学气相沉积 (CVD) 法, 其中机械剥离法依赖手动剥离产量低且无法精准控制层数, 而 CVD 法可克服上述缺点且能大量制备单层 MoS_2 ^[14].

生长大尺寸单晶 MoS_2 是该材料进入产业应用所必须克服的关键难关. 此前, Yang 等^[15] 首先引入了熔融玻璃作为生长衬底生长出了 15 cm 的 MoS_2 多晶薄膜, 并通过 DFT 计算证明了钠钙玻璃中的钠元素具有对 MoS_2 生长的催化作用. Zhang 等^[16] 利用三氧化钼 (MoO_3) 粉末作为金属源前驱体在蓝宝石上生长出了 500 μm 的单晶 MoS_2 . Chen 等^[17] 亦利用 MoO_3 源粉在熔融玻璃上生长出了毫米级

* 国家自然科学基金项目 (批准号: 62074070, 62104084, 11704159)、江苏省自然科学基金项目 (批准号: BK20170167) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (批准号: JUSRP221015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaosq@jiangnan.edu.cn

的二硒化钼 (MoSe_2). 熔融玻璃之所以能生长出大尺寸二维材料, 一是因为玻璃的熔化过程可以消除其表面缺陷形成原子级平坦的表面, 在这种表面上成核率被大幅抑制, 二是因为熔融玻璃中离子的热运动也可以削弱吸附原子与衬底相互作用, 进而抬高扩散速率, 促进 TMDCs 的快速生长. 在生长过程中粉末源在高温下熔化为气相在载流气的作用下运输至生长衬底, 因此金属源气浓度在衬底上一般随距离呈梯度关系, 这势必会导致衬底上不同区域生长的材料存在形貌或厚度差异^[18]. 预旋涂法、预沉积法等将金属源先均匀地散布在衬底上, 然后进行 CVD 生长, 则可以规避这个问题. 除此之外, CVD 炉在达到生长温度前存在着漫长的升温过程, 在此过程中会产生不可控和不需要的成核中心, 因此导致单晶薄膜的尺寸不够大^[19,20].

本文通过预沉积法利用磁控溅射将金属源直接沉积在生长衬底钠钙玻璃上, 并采用自搭建磁铁滑轨将生长衬底钠钙玻璃从低温区快速推入高温区, 在常压下生长出了尺寸达 1 mm 的单层单晶 MoS_2 . 这种方法可以实现快速升温以避免不可控的反应, 从而实现毫米级 MoS_2 单晶薄膜的生长. 拉曼和荧光测试表明所生长的样品具有较好的晶体质量. 相应的 MoS_2 背栅场效应管器件开关比达 10^5 , 迁移率达 $4.53 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 通过引入 WO_3 粉末, 进一步生长出了 WS_2 - MoS_2 异质结. Wang 等^[21] 于 2017 年报道了一种基于粉末前驱体的一步异质结生长法, 该方法利用具有更低的饱和蒸汽压的 MoO_3 会优先与 S 反应生成 MoS_2 的特点, 并通过在石英舟内调控 WO_3 与 MoO_3 粉末之间的距离以及其他影响生长的参数, 使得两种金属源浓度可以先后达到生长要求从而形成异质结. 但是, 该方法所采用的将金属源运输至生长衬底的过程是一种点对面的输运方式, 这种方式不可避免会导致生长衬底上金属源浓度的不均匀, 从而影响了异质结的质量. 本文利用沉积 MoO_3 薄膜替代了 MoO_3 粉末, 生长过程中 Mo 源通过一种“面对面”的输运方式输运至衬底各处, 均匀的浓度使得衬底各处均可生成异质结.

2 实验过程

2.1 沉积金属源

利用射频磁控溅射在钠钙玻璃 (尺寸为 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) 上制备 MoO_3 薄膜. 溅

射条件为溅射前腔体真空度为 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 氩气 (Ar_2) 气流量为 80 sccm ($1 \text{ sccm} = 1 \text{ cm}^3/\text{min}$), 溅射功率为 80 W, 溅射 3 min. 靶材选用高纯 MoO_3 陶瓷靶 (直径 100 mm).

2.2 MoS_2 及 MoS_2 - WS_2 的生长

如图 1 所示, 用石英舟称取 3 g 硫粉置于距中心温区约 30 cm 处, 钠钙玻璃用 Mo 薄做底置于石英拖板上放置于远离温区的出气口. 80 min 内中心温区升温至 1100°C 并保持 8 min, 当温度达到最高温时利用磁铁和一头为有孔洞铁块的石英棒将钠钙玻璃推入高温区进行生长, 载流气为 Ar_2 , 气流量为 15—30 sccm. 生长结束后立刻掀开炉盖快速降温以避免高温破坏 MoS_2 . 异质结的生长方式与此大致相同, 不同处在于要在距硫粉约 15 cm 的下游放置 WO_3 粉末 (2 g), 碘化钠 (NaI) 作为催化剂, 载流气为 20% 混氢的氩氢混合气 (Ar_2/H_2).

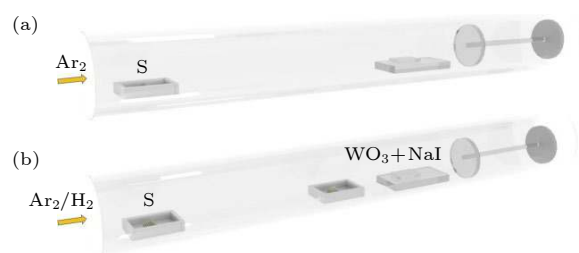


图 1 (a) 生长 MoS_2 的实验装置示意图; (b) 生长 WS_2 - MoS_2 的实验装置示意图

Fig. 1. Schematic illustrations of the experimental set-up for (a) MoS_2 and (b) MoS_2 - WS_2 heterostructure.

2.3 MoS_2 的湿法转移

对生长了 MoS_2 的钠钙玻璃旋涂聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 转速为 800 r/min, 维持 30 s. 随后将钠钙玻璃放置在 80°C 加热台上烘烤 10 min. 烘烤完毕后利用金刚刀在玻璃上划出需要剥离区域的边界, 以利于液体的浸入. 将玻璃从装有去离子水的玻璃皿中反复浸入和拿出, 直至 PMMA 膜得以剥离并漂浮在水面上. 此后利用 P 型掺杂表面氧化的硅衬底将 PMMA 膜捞起, 在真空烤箱中进行烘干. 烘干后将硅衬底放入丙酮中以溶解 PMMA. 最后, 硅衬底放入去离子水中清洗烘干并在 200°C 氢气环境下退火 2 h.

2.4 表征与电学测试

单点拉曼/荧光测试与相应的 mapping 使用

的拉曼系统的型号为 Renishaw LabRAM Invia, 光斑大小为 $1\ \mu\text{m}$, 使用 50 倍镜在室温下进行. 利用原子力显微镜 (AFM) 进行了样品厚度表征, 型号为 Bruker model: Dimension ICON. 原子结构由高分辨率透射电镜 (HRTEM) 进行表征, 型号为 Jem-2100F Jeol. 通过转移电极的方法将金电极搭至 MoS_2 两端制备器件, 并在室温常压下由探针台 (Sendongbao Tech., CGO-4) 进行电学测试. 电流-电压 (I - V) 曲线由 Labview 程序控制的 Keithley2636B 源表测量得出.

3 结果与分析

图 2(a) 为熔融玻璃上生长 MoS_2 的流程简图, 图 2(b) 和 (c) 分别为气流量为 30 和 15 sccm 时生长的 MoS_2 . 在管式炉升至 $1100\ ^\circ\text{C}$ 之前实验装置中放置的过量硫粉就会开始融化, 生长温区环境成为富 S 环境. 生长过程中, 钠钙玻璃被推入生长温区后在接近 MoO_3 沸点的高温环境下, 钠钙玻璃化为熔融状态, MoO_3 薄膜迅速气化并盘踞在衬底上空并与环境中的 S 开始反应. 气相中的前驱体由于范德瓦耳斯力的作用吸附至衬底上, 其中部分前驱

体分子会在高温环境下吸热, 达到脱附的激活能后重新回归至气相之中. 停留在衬底上的部分前驱体分子会在衬底上扩散碰撞发生反应生成 MoS_2 并聚集形成成核中心. 在气相和衬底表面上源源不断的 Mo 源和 S 源的供给下, 成核中心开始外延生长单层 MoS_2 . 由于熔融玻璃衬底的流动性, 在衬底上生长的单晶域发生滑动拼接, 正如图 2(b) 红框区域所示. 从图 2(b) 可以看到, 平均尺寸 $500\ \mu\text{m}$ 的 MoS_2 单晶域分布在衬底上, 成核密度明显小于常规 CVD. 根据经典成核理论, 成核率由 (1) 式 [22] 决定:

$$N = 2\pi r^* a_0 \sin \theta \frac{PN_A}{\sqrt{2\pi MRT}} n_s \exp \frac{E_{\text{des}} - E_s - \Delta G^*}{KT}, \quad (1)$$

其中, N 为成核速率与成核密度有关, r^* , a_0 , θ 分别为 MoS_2 的临界尺寸、高度和接触角, P 为 Mo 原子的分压, N_A 为阿伏伽德罗常数, M 为 MoS_2 的相对分子质量, R 为气体常量, E_{des} 为分子脱附需要的能量, E_s 为表面扩散的活化能, K 为玻尔兹曼常数, ΔG^* 为成核势垒. 在高温环境下 N 由 (1) 式中的指数项主导, 成核率受生长温度和成核势垒的控制 [23]. 本文生长方法的成核率远低于普通方法,

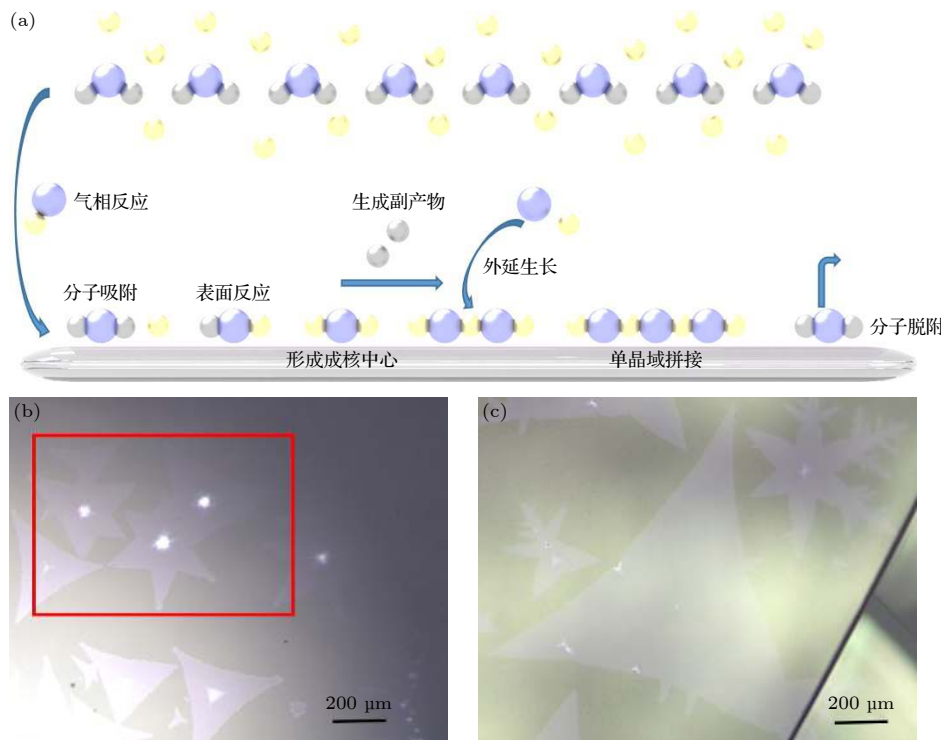


图 2 (a) 熔融玻璃衬底上 CVD 过程的示意图; (b) 尺寸 $500\ \mu\text{m}$ 的 MoS_2 的光镜图; (c) 毫米级的 MoS_2 的光镜图

Fig. 2. (a) Schematic illustration of CVD reaction process of the as-grown MoS_2 films on the soda-lime glass; (b) optical images of MoS_2 with size of $500\ \mu\text{m}$, (c) optical images of MoS_2 with size of $1\ \text{mm}$.

这主要得益于熔融玻璃原子级平坦的表面. 这种衬底由于几乎没有活性位点从而大大抬高了成核势垒, 进而抑制了 MoS_2 成核. 在低成核速率影响下, 表面扩散的分子难以被缺陷捕获, 扩散距离增大, 这进一步促进了 MoS_2 的快速生长. 除此以外, 钠钙玻璃中的 Na 元素也可以降低气相的反应能垒从而进一步促进 MoS_2 的生长. 由于 Mo 源在生长最开始就盘踞在衬底上方, Mo 源浓度很大程度上受气流量的控制, 更大的气流量可以更快吹散衬底上方的 Mo 蒸气. 图 2(b) 中的 MoS_2 样品的尺寸为 $500\ \mu\text{m}$, 而图 2(c) 中达到了 $1\ \text{mm}$, 这是由于后者的气流量 ($15\ \text{sccm}$) 相较于前者 ($30\ \text{sccm}$) 更低, 因此后者生长衬底上方盘踞的 Mo 源更充分, 所生长的 MoS_2 尺寸更大. 生长的样品都具有凹边三角形的形貌, 这是在富 S 环境下生长导致的 [24].

图 3(a) 为湿法剥离至硅衬底上的 MoS_2 , 相较于利用具有腐蚀性的氢氟酸 (HF) 剥离, 去离子水对材料造成的破坏更少也 safer. 内插图为进行湿法剥离的照片. 从图中可以看到尽管去离子水没有腐蚀性, 它依然可以较完整地剥离生长材料, 这主要是因为 PMMA/ MoS_2 与玻璃的亲水性存在差异, 水倾向于侵入两者界面. 图 3(c) 与 3(d) 分别为图 3(b) 的拉曼与荧光表征. 其中, 拉曼光谱在 $384\ \text{cm}^{-1}$ 和 $403\ \text{cm}^{-1}$ 处有两个特征峰分别对应 MoS_2 的 E_{2g}^1 与 A_{1g} 振动模, 峰间距 $19\ \text{cm}^{-1}$ 表明生长的材料为单层 MoS_2 [25]. 图 3(d) 中的荧光图谱在 $1.85\ \text{eV}$ 与 $2.0\ \text{eV}$ 处存在明显的特征峰分别对应于 MoS_2 的 A 激子峰与 B 激子峰, A 激子峰明显强于 B 激子峰, 这也是单层 MoS_2 的明显特征. 为了进一步证明生长的材料为单层结构, 本文对生长的硫化钼进行了 AFM 表征, 如图 3(e) 所示, 厚度约为 $1\ \text{nm}$. 图 3(f) 为所生长的硫化钼的 TEM 表征, 可见生长的硫化钼有序的六方晶格结构, (100) 面间距为 $0.27\ \text{nm}$, (110) 面间距为 $0.16\ \text{nm}$. 内插图为所生长的 MoS_2 的选区电子衍射图 (SAED), 图谱呈现典型的六重对称性进一步证明了 MoS_2 的单晶性.

为了进一步表征生长的 MoS_2 的质量, 对其进行拉曼与荧光测试. 图 4(b)—4(d) 分别为图 4(a) 蓝框区域拉曼峰 E_{2g}^1 , A_{1g} 以及荧光峰 $1.85\ \text{eV}$ 处的 mapping 图. 从图中可知, MoS_2 在 $384\ \text{cm}^{-1}$ 和 $403\ \text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰以及 $1.85\ \text{eV}$ 处的荧光峰强度十分均匀, 证明了所生长的 MoS_2 具有高度的均

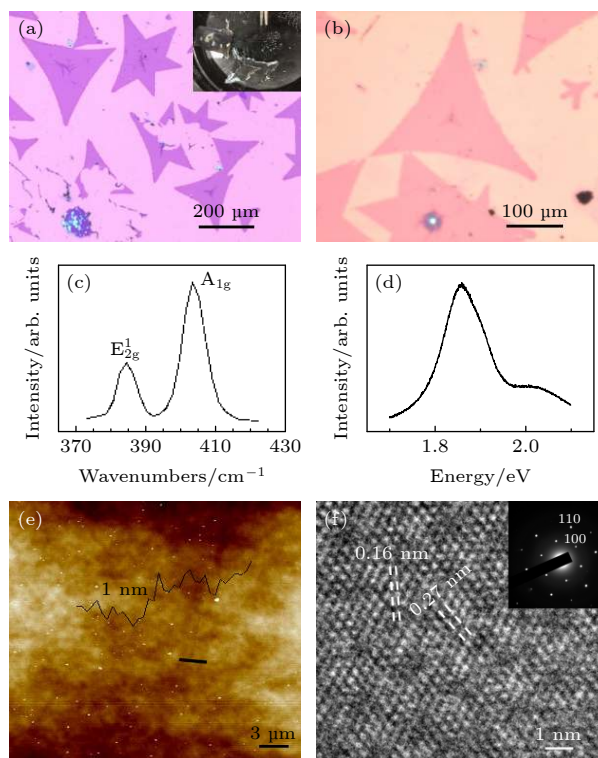


图 3 转移至硅衬底上的 MoS_2 及相应的拉曼荧光表征 (a)(b) 转移后的 MoS_2 光镜图; (c)(d) 为 (b) 中样品的拉曼与荧光表征; (e) 所生长 MoS_2 的 AFM 图像; (f) 生长 MoS_2 的 HRTEM, 内插图为相应的 SAED

Fig. 3. MoS_2 films transferred onto the Si/ SiO_2 substrates and its Raman spectrum: (a) (b) Optical images of transferred MoS_2 ; (c) (d) single-point Raman and PL spectrum of the as-grown MoS_2 films in (b); (e) AFM image of as-grown MoS_2 ; (f) HRTEM of as-grown MoS_2 , the inset image is the SAED pattern of as-grown MoS_2 .

匀性与同质性. 除此之外, 生长材料经历了复杂的剥离过程后, 各个特征峰依然具有较强信号, 表明所生长的单层 MoS_2 具有较好的结晶质量.

图 5(a) 为 MoS_2 场效应管 (FET) 的 3D 模型图, 利用探针将沉积在硅衬底上的金电极转移至 MoS_2 上制成 FET 器件, 实物图见图 5(a) 左上角插图. 图 5(b) 为器件在不同栅压下器件的输出曲线, 图 5(c) 和 (d) 分别为器件 $1\ \text{V}$ 与 $2\ \text{V}$ 偏压下的线性和指数坐标的转移曲线. 转移曲线表现出典型的 n 型特性, 开关比达到 10^5 , $2\ \text{V}$ 时迁移率达到 $4.53\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 迁移率公式为

$$\mu = C_g V_{ds} \frac{W}{L} \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{ds}}, \quad (2)$$

其中, C_g 是每平方单位的栅极电容, L 和 W 分别是沟道的长度和宽度. 器件具有良好的电学特性, 进一步证明了熔融玻璃上生长的 MoS_2 具有较好

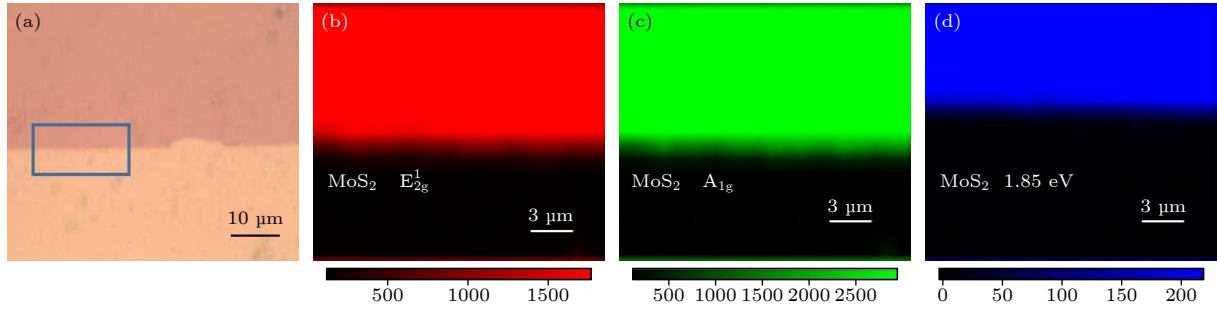


图 4 所生长 MoS₂ 薄膜的拉曼与荧光 mapping 测试 (a) MoS₂ 薄膜光学图; (b) 图 (a) 中蓝框区域拉曼峰 E_{2g}¹ 的 mapping 图像; (c) 拉曼峰 A_{1g} 的 mapping 图像; (d) 荧光峰 1.85 eV 处的 mapping 图像

Fig. 4. Raman mapping test of as-grown MoS₂ film: (a) Optical image of a selected MoS₂ films; (b) Raman intensity mapping of E_{2g}¹ peak (blue area in Fig. (a)); (c) Raman intensity mapping of A_{1g} (blue area in Fig. (a)); (d) PL intensity mapping of PL peak at 1.85 eV (blue area in Fig. (a)).

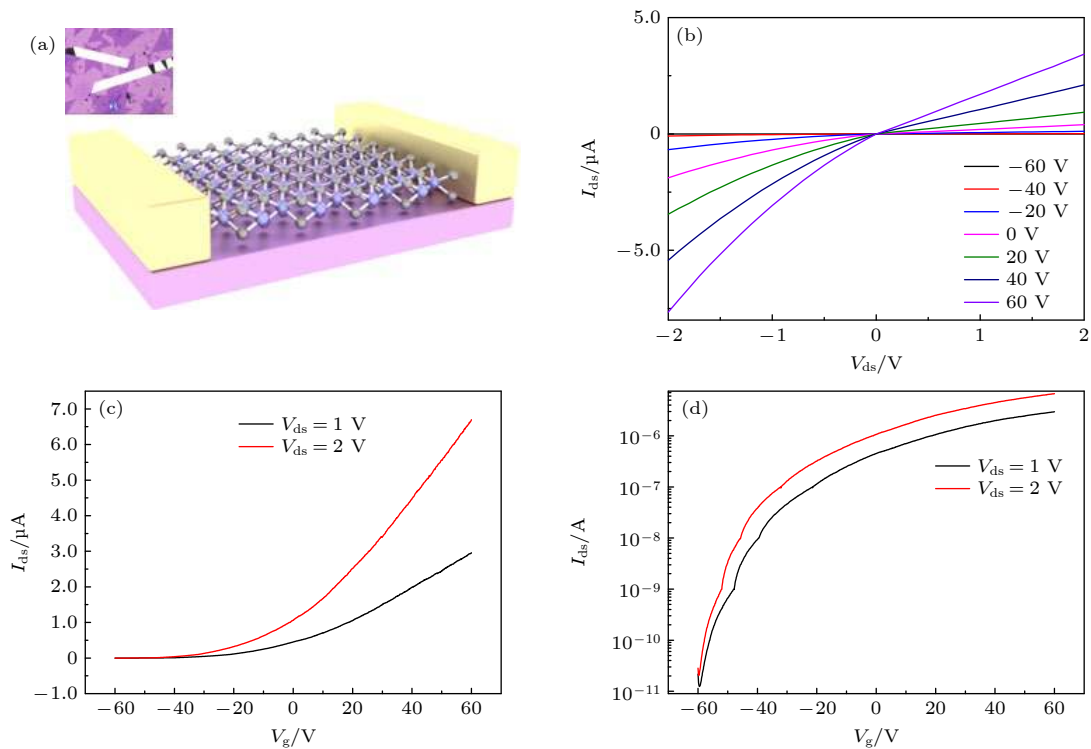


图 5 (a) MoS₂ 场效应管的 3D 模型以及真实器件的光镜图; (b) MoS₂ 场效应管的输出曲线; (c) MoS₂ 场效应管的线性转移曲线; (d) MoS₂ 场效应管的指数转移曲线

Fig. 5. (a) Schematic of MoS₂ FET and a typical optical image of the devices; (b) output curves (I_{ds} - V_{ds}) of a typical MoS₂ FET device; (c) liner transfer curves of a typical MoS₂ FET device; (d) semilog transfer curves of a typical MoS₂ FET device.

的质量. 表 1 所示为不同的生长方法、生长衬底以及温度所得 MoS₂ 的尺寸、开关比和迁移率对比. 从表 1 可以看出, 本文生长方法所得的单晶 MoS₂ 尺寸远大于普通方法, 但电学性能方面不占优势. 这主要是因为 MoS₂ 在快速生长过程中来不及修复自身缺陷. 除此以外, 由于采用了转移金电极的制备方法无法对器件做进一步的接触电阻和器件 L/W 参数有关的优化.

表 1 不同 CVD 法生长的 MoS₂ 的各项性能对比
Table 1. MoS₂ FET performance of different kinds of CVD.

生长方法	温度 ℃	生长衬底	单晶尺寸 μm	迁移率 (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	开关比
预沉积CVD ^{本文}	1100	钠钙玻璃	1000	4.5	10 ⁵
普通CVD ^[16]	800	钠钙玻璃	50	24	10 ⁸
预沉积CVD ^[26]	750	蓝宝石	25	—	—
MOCVD ^[22]	320	氧化硅	120	68	>10 ⁵

本文进一步尝试了基于熔融玻璃和快速升温方法的异质结生长, 如图 6 所示. 图 6(a) 为生长在玻璃上的 WS_2 - MoS_2 异质结的光镜图, 生长的异质结具有尖锐的形貌以及清晰的分界, 出于促进 WO_3 反应的目的在生长中引入了氢气, 外边沿的锯齿状是氢气侵蚀的结果. 图 6(b) 为异质结的拉曼表征, 两个特征峰分别对应 MoS_2 与 WS_2 . 拉曼光谱中没有其他特征峰, 说明材料没有或存在极少的合金化成分. 由于采用了较高的生长温度, 以及碘化钠较低的熔点钨源可以放置在距中心温区较远的地方, 这样确保了两种金属源的生长过程在时间上不重叠从而避免了合金化. 图 6(c) 和 6(d) 分别为对应于 WS_2 的 E_{2g}^1 与 MoS_2 的 A_{1g} 的拉曼强度 mapping, mapping 图案与光镜对比度一致清晰的区分了两种材料, 证明了异质结结构的形成.

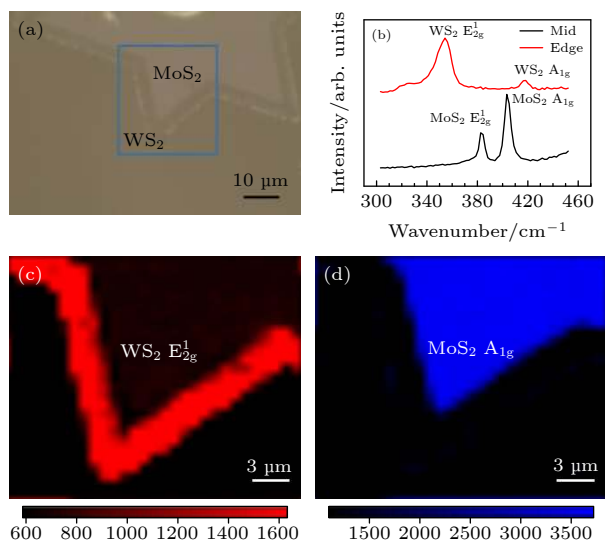


图 6 (a) 熔融玻璃上生长的 WS_2 - MoS_2 异质结的光镜图; (b) WS_2 - MoS_2 相应区域的拉曼表征; (c) 异质结对应于 350 cm^{-1} 处的拉曼强度 mapping; (d) 异质结对应于 403 cm^{-1} 处的拉曼强度 mapping

Fig. 6. (a) Optical image of the as-grown WS_2 - MoS_2 heterostructures on soda-lime glass; (b) single-point Raman spectra of the as-grown WS_2 - MoS_2 heterostructures, (c) Raman intensity mapping of the heterostructure region at 350 cm^{-1} ; (d) Raman intensity mapping of the heterostructure region at 403 cm^{-1} .

4 结 论

本文介绍了利用磁控溅射预沉积钼源在熔融玻璃上通过快速升温的 CVD 方法并成功生长出了毫米级的单晶 MoS_2 , 通过引入 WO_3 进一步生长出了 WS_2 - MoS_2 . 预沉积钼源可以将金属源均匀

地散布在衬底上, 因此可以减少金属源输送过程导致的不均匀问题, 而利用磁铁滑轨将生长衬底从低温区快速推入高温区实现的快速升温 CVD 过程可以减少不必要的成核中心, 从而实现毫米级的 MoS_2 单晶的制备. 拉曼、荧光测试表明所生长的大尺寸 MoS_2 单晶具有较好的均一性, 电学测试表明相应的场效应晶体管开关比可达 10^5 , 迁移率为 $4.53\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 这种低成本高质量的材料生长方法为二维材料电子器件的大规模应用提供了一条可选择的途径.

参考文献

- [1] Hynek D J, Singhanian R M, Xu S, Davis B, Wang L, Yarali M, Pondick J V, Woods J M, Strandwitz N C, Cha J J 2021 *ACS Nano* **15** 410
- [2] Susarla S, Kutana A, Hachtel J A, Kochat V, Apte A, Vajtai R, Idrobo J C, Yakobson B I, Tiwary C S, Ajayan P M 2017 *Advan. Mater.* **29** 1702457
- [3] Huo N, Yang Y, Li J 2017 *J. Semicond.* **38** 031002
- [4] Cheng P, Tang C, Ahmed S, Qiao J, Zeng L, Tsang Y 2020 *Nanotechnology* **32** 055201
- [5] Wu Y, Lin Y M, Bol A A, Jenkins K A, Xia F, Farmer D B, Zhu Y, Avouris P 2011 *Nature* **472** 74
- [6] Sarkar D, Xie X, Liu W, Cao W, Kang J, Gong Y, Kraemer S, Ajayan P M, Banerjee K 2015 *Nature* **526** 91
- [7] Jia S, Jin Z, Zhang J, Yuan J, Chen W, Feng W, Hu P, Ajayan P M, Lou J 2020 *Small* **16** 2002263
- [8] Akinwande D, Petrone N, Hone J 2014 *Nat. Commun.* **5** 5678
- [9] Chang H Y, Yang S, Lee J, Tao L, Hwang W S, Jena D, Lu N, Akinwande D 2013 *ACS Nano* **7** 5446
- [10] Lee G H, Yu Y J, Cui X, Petrone N, Lee C H, Choi M S, Lee D Y, Lee C, Yoo W J, Watanabe K, Taniguchi T, Nuckolls C, Kim P, Hone J 2013 *ACS Nano* **7** 7931
- [11] Das S, Gulotty R, Sumant A V, Roelofs A 2014 *Nano Lett.* **14** 2861
- [12] Xiao X, Chen M, Zhang J, Zhang T, Zhang L, Jin Y, Wang J, Jiang K, Fan S, Li Q 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 11612
- [13] Dong Y F, He D W, Wang Y S, Xu H T, Gong Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 128101 (in Chinese) [董艳芳, 何大伟, 王永生, 许海腾, 巩哲 2016 物理学报 **65** 128101]
- [14] Wang S, Wang W H, Lv J P, Ni Z H 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 026802 (in Chinese) [王铄, 王文辉, 吕俊鹏, 倪振华 2021 物理学报 **70** 026802]
- [15] Yang P, Zou X, Zhang Z, Hong M, Shi J, Chen S, Shu J, Zhao L, Jiang S, Zhou X, Huan Y, Xie C, Gao P, Chen Q, Zhang Q, Liu Z, Zhang Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 979
- [16] Zhang Z, Xu X, Song J, Gao Q, Li S, Hu Q, Li X, Wu Y 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 202103
- [17] Chen J, Zhao X, Tan S J R, Xu H, Wu B, Liu B, Fu D, Fu W, Geng D, Liu Y, Liu W, Tang W, Li L, Zhou W, Sun T C, Loh K P 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 1073
- [18] Tang L, Tan J, Nong H, Liu B, Cheng H M 2021 *Acc. Mater. Res.* **2** 36
- [19] Wan X, Miao X, Yao J, Wang S, Shao F, Xiao S, Zhan R, Chen K, Zeng X, Gu X, Xu J 2021 *Advan. Mater.* **33** 2100260

- [20] Zhang X, Nan H, Xiao S, Wan X, Gu X, Du A, Ni Z, Ostrikov K 2019 *Nat. Commun.* **10** 598
- [21] Wang Z, Xie Y, Wang H, Wu R, Nan T, Zhan Y, Sun J, Jiang T, Zhao Y, Lei Y, Yang M, Wang W, Zhu Q, Ma X, Hao Y 2017 *Nanotechnology* **28** 325602
- [22] Park J H, Lu A Y, Shen P C, Shin B G, Wang H, Mao N, Xu R, Jung S J, Ham D, Kern K, Han Y, Kong J 2021 *Small Methods* **5** 2000720
- [23] Wang L, Gao J F, Ding F 2014 *Acta Chim. Sin.* **72** 345 (in Chinese) [王璐, 高俊峰, 丁峰 2014 *化学学报* **72** 345]
- [24] Wang J, Cai X, Shi R, Wu Z, Wang W, Long G, Tang Y, Cai N, Ouyang W, Geng P, Chandrashekar B N, Amini A, Wang N, Cheng C 2018 *ACS Nano* **12** 635
- [25] Yang P, Zhang S, Pan S, Tang B, Liang Y, Zhao X, Zhang Z, Shi J, Huan Y, Shi Y, Pennycook S J, Ren Z, Zhang G, Chen Q, Zou X, Liu Z, Zhang Y 2020 *ACS Nano* **14** 5036
- [26] Withanage S S, Khondaker S I 2019 *MRS Advan.* **4** 587

Milimeter-level MoS₂ monolayers and WS₂-MoS₂ heterojunctions grown on molten glass by pre-chemical vapor deposition*

Fei Xiang¹⁾ Zhang Xiu-Mei²⁾ Fu Quan-Gui¹⁾ Cai Zheng-Yang¹⁾
Nan Hai-Yan¹⁾ Gu Xiao-Feng¹⁾ Xiao Shao-Qing^{1)†}

1) (Internet of Things Application Technology Engineering Research Center, Ministry of Education, Department of Electronic Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

2) (Department of Optoelectronic Information Science and Engineering, School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

(Received 17 September 2021; revised manuscript received 7 October 2021)

Abstract

Molybdenum disulfide (MoS₂), as a kind of two-dimensional(2D) material with novel physical properties and excellent electrical performances, has great potential applications in electronic devices. Efficient and controllable growth of large-size single crystal MoS₂ is a major difficulty that must be overcome towards scalable production. Chemical vapor deposition (CVD) is considered as the most promising means for industrial production of 2D materials. Here in this work, the high-quality and millimeter-level single crystal MoS₂ monolayer grows on molten glass by the pre-chemical vapor deposition, in which MoO₃ film deposited on the molten glass is used as Mo precursor instead of MoO₃ powder. In addition, by introducing WO₃ powder into such a CVD system, MoS₂-WS₂ lateral heterojunctions can also be obtained. Raman and PL measurements indicate that the as-grown MoS₂ monolayer samples possess high quality. The Back-gate FETs are fabricated on SiO₂/Si substrates by using transferring electrode methods to investigate the electrical properties of the as-grown MoS₂ crystals. At room temperature and atmosphere pressure, the on-off ratio can reach 10⁵ and the carrier mobility can arrive at 4.53 cm²/(V·s). The low-cost and high-quality large-size material growth method pave the way for the scalable production of such a 2D material based electronic devices.

Keywords: MoS₂, molten glass, CVD, heterojunction

PACS: 81.07.-b, 68.55.A-, 81.10.-h, 81.15.Gh

DOI: 10.7498/aps.71.20211735

* Project supported by the National Nature Science Foundation (Grant Nos. 62074070, 62104084, 11704159), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20170167), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. JUSRP221015).

† Corresponding author. E-mail: xiaosq@jiangnan.edu.cn